

SEA JP11162910/PN

L53 ANSWER 1 OF 1 WPIDS (C) 2002 THOMSON DERWENT

AN 1999-304812 [26] WPIDS

DNN N1999-228482 DNC C1999-089629

TI Metal polishing agent for metal films on silicon wafers.

DC A14 A18 A31 A32 A35 A60 A85 E16 G02 L03 M14 P61 U11

IN SAWARA, K; SUKUMODA, A; TAKASHIMA, M

PA (SUMO) SUMITOMO CHEM CO LTD

CYC 29

PI EP 919602 A1 19990602 (199926)* EN 9p

R: AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT
RO SE SI

JP 11162910 A 19990618 (199935) 4p <--

SG 72887 A1 20000523 (200033)

KR 99045441 A 19990625 (200036)

TW 425624 A 20010311 (200143)

ADT EP 919602 A1 EP 1998-122108 19981123; JP 11162910 A JP 1997-322904

19971125; SG 72887 A1 SG 1998-4711 19981113; KR 99045441 A KR 1998-49866

19981120; TW 425624 A TW 1998-118527 19981106

PRAI JP 1997-322904 19971125

AN 1999-304812 [26] WPIDS

AB EP 919602 A UPAB: 20011203

NOVELTY - A metal polishing agent comprises resin particles formed by emulsion polymerisation of a vinyl compound and a complexing agent capable of reacting with the metal to be polished to form a water soluble metal complex

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for

(1) the production of the polishing agent by emulsion

copolymerization of a vinyl compound to obtain an aqueous emulsion comprising resin particles and mixing the emulsion with the complexing agent,

(2) the process of chemical mechanical polishing metal with the polishing agent,

(3) a silicon wafer on which a metal film is formed and so polished.

USE - The agent is used for polishing metal formed onto a silicon wafer (claimed).

ADVANTAGE - The agent does not cause surface damage or dishing and does not leave residual particles buried in the metal.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-162910

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月18日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	F I	
H 0 1 L 21/304	6 2 2	H 0 1 L 21/304	6 2 2 D
B 2 4 B 37/00		B 2 4 B 37/00	H
C 0 9 K 3/14	5 5 0	C 0 9 K 3/14	5 5 0 K
			5 5 0 H
// C 0 8 J 5/14	C E R	C 0 8 J 5/14	C E R
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 4 頁)			

(21) 出願番号 特願平9-322904

(22) 出願日 平成9年(1997)11月25日

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 高島 正之

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 ▲すくも▼田 篤

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 讃良 憲一

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 半導体装置製造用研磨剤及び研磨方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 研磨粒子を水に分散させる工程が不要であり、乳化重合時に研磨粒子の粒径が任意に制御でき、その形状は球形であるため安定した研磨特性が得られ、被研磨表面に傷の発生がなく、研磨後に酸素プラズマ等で燃焼させることにより、被研磨膜表面から完全に除去することが可能であり、更に必要な研磨速度を発現することができ、また傷やディッシング、残留粒子のない研磨膜表面が得られるため、研磨粒子の残留による信頼性の低下や製品歩留まりの低下等のない研磨剤、及び該研磨剤を用いる研磨方法を提供する。

【解決手段】 シリコンウエハー上に被覆した金属膜を化学的機械研磨により研磨するための研磨剤であって、上記金属膜を形成する金属と反応し水溶性の金属錯体を形成する錯化剤を含有し、乳化重合により得られるビニル化合物重合体樹脂粒子を含有する水性エマルジョンからなる半導体装置製造用研磨剤、並びに、上記の研磨剤を用いる研磨方法。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコンウエハー上に被覆した金属膜を化学的機械研磨により研磨するための研磨剤であって、上記金属膜を形成する金属と反応し水溶性の金属錯体を形成する錯化剤を含有し、乳化重合により得られるビニル化合物重合体樹脂粒子を含有する水性エマルジョンからなる半導体装置製造用研磨剤。

【請求項2】 錯化剤がフッ化アンモニウムである請求項1記載の研磨剤。

【請求項3】 金属が少なくともアルミニウムを含有する請求項1記載の研磨剤。

【請求項4】 シリコンウエハー上に被覆した金属膜を化学的機械研磨により研磨する研磨方法であって、研磨剤として請求項1記載の研磨剤を用いる研磨方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体装置製造用研磨剤及び該研磨剤の製造方法に関するものである。更に詳しくは、本発明は、研磨粒子を水に分散させる工程が不要であり、乳化重合時に研磨粒子の粒径が任意に制御でき、その形状は球形であるため安定した研磨特性が得られ、被研磨表面に傷の発生がなく、研磨粒子が樹脂であるため、研磨後に酸素プラズマ等で燃焼させることにより、被研磨膜表面から完全に除去することが可能であり、更に実際の半導体装置製造に必要な研磨速度を発現することができ、また傷やディッシング、残留粒子のない研磨膜表面が得られるため、研磨粒子の残留による信頼性の低下や製品歩留まりの低下等の半導体装置製造における不良を引き起こすことがない半導体装置製造用研磨剤、及び該研磨剤を用いる研磨方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、LSIの高集積化、高性能化のために様々な微細加工技術が研究開発されている。このなかで化学的機械研磨方法（ケミカルメカニカルポリッシング、以下CMPと省略する）が注目されている。CMPは研磨剤と被研磨体の間の化学的作用と研磨剤中の研磨粒子の機械的作用とを複合化させた技術であり、特に多層配線形成工程における層間絶縁膜の平坦化、金属プラグ形成、埋め込み金属配線形成において必須の技術となっている。

【0003】LSIの高速化の観点から、金属配線に使用される金属には低い抵抗を有するAl（アルミニウム）やCu（銅）が今後主流になると思われ、これらの金属を用いた金属プラグ形成や埋め込み配線形成が活発に検討されている。一般にこうした金属膜のCMPでは、アルミナやシリカ等の無機性の粒子と硝酸第二鉄や過酸化水素水などの酸化剤との混合物からなる研磨剤スラリーが主に検討されている。しかしながらAlやCuの金属は硬度が低いため、アルミナやシリカ等の硬度の

高い無機性の粒子で研磨すると金属膜表面に傷がついて表面が粗くなったり、配線用金属膜に研磨粒子が埋め込まれたりする。また溝や開口部に埋め込まれた配線用金属膜の幅が広い領域では、中心部の厚さが薄くなるディッシング（dishing）が発生する。ディッシングが生じると、その部分に研磨粒子が残留しやすくなり、特にAlやCuのように硬度が低い金属ではその傾向が顕著に現れる。配線用金属膜表面の傷やディッシングの発生、あるいは研磨粒子の残留等は、配線抵抗を増加させたり、断線を引き起こして、信頼性の低下や製品の歩留まりの低下を招く。

【0004】このような不具合を改良する方法として、近年、特開平7-86216号公報に記されるように、有機高分子化合物を主成分とする粒子を研磨粒子として使用する方法が提案されている。この方法では、PMM Aなどのメタクリル樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂等の有機高分子化合物あるいはカーボンブラック等の研磨粒子を分散剤とともに水に分散させて研磨に供することにより、金属膜研磨時の傷の発生を抑制し、研磨の安定性を向上させることが提案されている。しかしながら本方法では、研磨粒子を分散剤とともに水に分散させて研磨剤スラリーを調製する工程が必要なため、研磨剤スラリー調製時にバッチごとの粒子の分散性や安定性がばらつく可能性があること、研磨粒子の粒径を任意に制御できないことなどの問題がある。また、実際の半導体製造における研磨工程で必要とされる研磨速度は、2000～3000オングストローム／分が必要と言われているが、本方法での研磨実施例においては200～900オングストローム／分と記載されており、実際の半導体デバイスの生産には対応できない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】かかる現状に鑑み、本発明が解決しようとする課題は、研磨粒子を水に分散させる工程が不要であり、乳化重合時に研磨粒子の粒径が任意に制御でき、その形状は球形であるため安定した研磨特性が得られ、被研磨表面に傷の発生がなく、研磨粒子が樹脂であるため、研磨後に酸素プラズマ等で燃焼させることにより、被研磨膜表面から完全に除去することが可能であり、更に実際の半導体装置製造に必要な研磨速度を発現することができ、また傷やディッシング、残留粒子のない研磨膜表面が得られるため、研磨粒子の残留による信頼性の低下や製品歩留まりの低下等の半導体装置製造における不良を引き起こすことがない半導体装置製造用研磨剤、及び該研磨剤を用いる研磨方法を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明のうちの発明は、シリコンウエハー上に被覆した金属膜を化学的機械研磨により研磨するための研磨剤であって、上

50

(3)

記金属膜を形成する金属と反応し水溶性の金属錯体を形成する錯化剤を含有し、乳化重合により得られるビニル化合物重合体樹脂粒子を含有する水性エマルジョンからなる半導体装置製造用研磨剤に係るものである。

【0007】また、本発明のうち他の発明は、シリコンウェハー上に被覆した金属膜を化学的機械研磨により研磨する研磨方法であって、研磨剤として上記の研磨剤を用いる研磨方法に係るものである。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明は、シリコンウェハー上に被覆した金属膜を化学的機械研磨により研磨するための研磨剤である。金属膜を形成する金属としては、アルミニウム、銅、タングステンなどをあげることができる。研磨対象の金属膜としては、純Al膜、AlSiCu合金、AlCu合金等のAlを主成分とする合金からなる膜等があげられる。

【0009】上記金属膜を形成する金属と反応し水溶性の金属錯体を形成する錯化剤としては、フッ化アンモニウム、アセチルアセトン、クエン酸、酒石酸等をあげることができる。これらのうちでは、少量の添加量で研磨速度を向上させる効果の高い錯化剤という観点から、フッ化アンモニウムが好ましい。研磨剤中の錯化剤の濃度には特に制限はないが、2000～3000オングストローム／分の研磨速度を得るための濃度としては、0.5～10重量%の範囲が好ましい。該濃度が低すぎると十分な研磨速度を得ることができない場合があり、一方該濃度が高すぎると研磨速度が速くなりすぎて研磨速度を制御することが困難となる場合がある。

【0010】乳化重合により得られるビニル化合物重合体樹脂粒子におけるビニル化合物としては、例えばスチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物；ブタジエン、イソブレンなどの共役ジエン化合物；塩化ビニル、塩化ビニリデンなどのハロゲン化ビニル；エチレン；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、ピバリン酸ビニル、ラウリル酸ビニル、パーチサック酸ビニルなどのビニルエステル；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸ステアリルなどの（メタ）アクリル酸と炭素数1～18のアルキルアルコールとのエステル化合物；マレイン酸エステル、フマル酸エステル、イタコン酸エステルなどのジカルボン酸ビニルエステル；（メタ）アクリロニトリルなどをあげることができる。これらのビニル化合物は単独で重合させてもよく、あるいは一種以上他のビニル化合物と共重合させてもよい。また、アミド基、水酸基、メトキシ基、グリシジル基などを含有する官能性ビニルモノマー、 α 、 β -不飽和結合を有するモノマー、ポリ（メタ）アクリレートなどの多官能性モノマーなどを必要に応じて用いることも可能であ

る。

【0011】乳化重合の方法としては、特に制限はなく、たとえばモノマーの添加方法は、モノマーの全量を最初に添加して重合してもよく、分割添加、連続添加して重合してもよい。開始剤の添加方法も、同様に特に制限はない。

【0012】乳化剤としては、乳化重合に通常用いられている水溶性高分子、カチオン性、アニオン性、ノニオン性、両性界面活性剤などが使用できる。また、界面活性剤を用いないソープフリー重合でもよい。

【0013】重合開始剤としては、フリーラジカルを発生し、かつイオン解離性の化合物であればいずれも使用することが可能であり、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、2，2-アゾビス（2-アミジノプロパン）塩酸塩など、又はこれらとL-、D-アスコルビン酸、亜硫酸塩、ロンガリット、硫酸第一鉄のような還元剤と組み合わせたレドックス系としてもよい。

【0014】重合開始剤濃度は、モノマーに対して0.05重量%以上必要であり、該重合開始剤濃度が過小であると粒子の安定性が悪化する。

【0015】重合温度は、通常30～100℃、好ましくは40～80℃である。

【0016】樹脂粒子の粒径及び粒度分布は、開始剤濃度、モノマー組成、モノマーの添加方法、攪拌条件などの操作により制御することができる。樹脂粒子の平均粒径は、0.05～0.5 μ mであることが好ましい。該平均粒径が過小であると粒子が凝集して被研磨表面に傷が発生する可能性があり、一方該平均粒径が過大であると被研磨表面に傷が発生し、ディッシングが増大する可能性があり、更に研磨剤スラリー中の研磨粒子が沈降しやすくなり、長期間の保存には適さない場合がある。

【0017】半導体装置製造プロセスに用いることを考慮すると、重合系内に添加する開始剤などの原料は、金属塩でないものが好ましい。

【0018】研磨剤中の樹脂粒子の濃度としては0.5～20重量%が好ましい。該濃度が低すぎると十分な研磨速度を得ることができない場合があり、一方該濃度をこれ以上高くしても、それに見合った研磨速度向上が得られない場合がある。

【0019】本発明の研磨剤を得る方法としては、乳化重合によりビニル化合物重合体樹脂粒子を含有する水性エマルジョンを得、該水性エマルジョンに錯化剤を添加して混合すればよい。

【0020】本発明においては、乳化重合により得られるビニル化合物重合体樹脂粒子を含有する水性エマルジョンが用いられる。本発明によることなく、シリカ又はアルミナを主成分とする通常の研磨剤を用いると、研磨中に被研磨表面に傷が発生し、不都合である。

【0021】本発明の研磨剤には、酸化剤を含んでいて

(4)

いてもよい。酸化剤としては硝酸第二鉄や塩化鉄、硫酸第二鉄、過酸化水素水、過酸素酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過塩素酸、過塩素酸ナトリウム等が用いられる。

【0022】本発明の研磨方法は、シリコンウエハー上に被覆した金属膜を化学的機械研磨により研磨する研磨方法であって、研磨剤として上記の研磨剤を用いる研磨方法であり、本発明の研磨剤を用いること以外、通常の方法を用いることができる。

【0023】

【実施例】本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0024】＜樹脂エマルジョンの調製＞乳化剤としてラウリル硫酸アンモニウム3g、超純水50g、ビニル化合物としてスチレン50g及びメタクリル酸メチル50gを攪拌混合し、これらのビニル化合物のモノマー乳化液を調製した。次に温度調節器、攪拌機を有する500ミリリットルの反応器に、ラウリル硫酸アンモニウム0.09gと超純水175gを入れ、75℃に昇温した後、反応器内を窒素ガスで置換した。その後、反応器に重合開始剤として4重量パーセントの過硫酸アンモニウム水溶液10gを供給し、続いて先に調製したモノマー

乳化液を4時間かけて一定速度で供給してスチレンとメタクリル酸メチルの共重合体粒子が分散した樹脂エマルジョンを得た。得られたエマルジョン中のスチレン・メタクリル酸メチル共重合体の粒子濃度は30.2重量%であった。顕微鏡観察により、この樹脂粒子は平均粒径0.1μmの球状で、樹脂粒子の凝集物は観察されなかった。

【0025】＜A1の研磨＞上記の樹脂エマルジョンを研磨粒子として用いて、そこに錯化剤としてフッ化アンモニウムを添加したものをスラリーとして、スパッタリングで成膜したA1膜の付いたウエハーを研磨機（PR
ESI社、MECAPOL P-200）で研磨した。研磨条件は、回転定盤の回転数 550rpm、ウエハー保持台の回転数75rpm、研磨圧力240g/cm²、研磨スラリー流量55ml/分、研磨時間は1分間とした。実施例1では樹脂エマルジョンにフッ化アンモニウムを添加したスラリーでの研磨結果、比較例1では樹脂エマルジョンのみをスラリーとして用いた場合の研磨結果を示す。

【0026】

【表1】

	樹脂濃度 (重量%)	NH ₄ F濃度 (重量%)	研磨速度 (Å/分)
実施例1	10	2	2900
比較例1	10	0	300

【0027】本発明による実施例1においては、研磨後のA1表面に傷は観察されず、研磨速度も2000オングストローム/分以上を達成している。一方錯化剤を用いなかった比較例1においては、研磨後のA1表面に傷は観察されなかったが、研磨速度は非常に遅いものであった。

【0028】

【発明の効果】以上説明したとおり、本発明により、研磨粒子を水に分散させる工程が不要であり、乳化重合時に研磨粒子の粒径が任意に制御でき、その形状は球形で

あるため安定した研磨特性が得られ、被研磨表面に傷の発生がなく、研磨粒子が樹脂であるため、研磨後に酸素プラズマ等で燃焼させることにより、被研磨膜表面から完全に除去することが可能であり、更に実際の半導体装置製造に必要な研磨速度を発現することができ、また傷やディッシング、残留粒子のない研磨膜表面が得られるため、研磨粒子の残留による信頼性の低下や製品歩留まりの低下等の半導体装置製造における不良を引き起こすことがない半導体装置製造用研磨剤、及び該研磨剤を用いる研磨方法を提供することができた。